

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年9月26日 (26.09.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/074549 A1

(51) 国際特許分類: B41M 5/00  
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/02558  
(22) 国際出願日: 2002年3月18日 (18.03.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特願2001-079186 2001年3月19日 (19.03.2001) JP  
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): クラリアントインターナショナルリミテッド(CLARIANT INTERNATIONAL LTD) [CH/CH]; CH-4132 ムッテンツ・ロートハウスストラーゼ、61 Muttenz (CH).  
(72) 発明者: および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 村瀬直一  
(53) (MURASE,Naokazu) [JP/JP]; 〒437-1412 静岡県 小笠郡大東町 千浜353番7号 クラリアントポリマー株式会社内 Shizuoka (JP). 山本正勝(YAMAMOTO,Masakatsu) [JP/JP]; 〒437-1412 静岡県 小笠郡大東町 千浜353番7号 クラリアントポリマー株式会社内 Shizuoka (JP).  
(74) 代理人: 江崎光史, 外(ESAKI,Koushi et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号 虎の門電気ビル Tokyo (JP).  
(81) 指定国(国内): BR, CA, KR, US.  
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
添付公開書類:  
— 國際調査報告書

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING MEDIUM AND INK-JET RECORDING MEDIUM

(54) 発明の名称: インクジェット記録媒体用コーティング組成物およびインクジェット記録媒体

(57) Abstract: A coating composition for ink-jet recording media which comprises colloidal silica and a synthetic resin emulsion which is obtained by emulsion-polymerizing (A) a radical-polymerizable unsaturated monomer having a silyl group with (B) other radical-polymerizable unsaturated monomer(s) copolymerizable therewith in the presence of a radical-polymerizable surfactant and which has two or more different glass transition points (Tg); and an ink-jet recording medium obtained by coating with the coating composition. The medium is effective in obtaining a further improvement in gloss, improvement in weatherability, and sufficient conformability to stress changes caused by bending, while maintaining that rapid ink penetration into the ink-receiving layer which is inherent in a cast coating layer.

(57) 要約:

シリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体(A)と、共重合可能な他のラジカル重合性不飽和単量体(B)とを、ラジカル重合性界面活性剤の存在下で乳化重合させてなる異なる2点以上のガラス点移転点(Tg)を有する合成樹脂エマルジョンとコロイダルシリカよりなるインクジェット記録媒体用コーティング組成物およびこのようなインクジェット記録媒体用コーティング組成物で塗工したインクジェット記録媒体に関するもので、キャスト層コーティング剤の有するインク受容層への速やかなインク透過性を維持しつつ、光沢の更なる向上、耐候性の向上、折り曲げによる応力変化に十分な追従性が得られるという効果を有する。

WO 02/074549 A1

WO 02/074549 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

インクジェット記録媒体用コーティング組成物  
およびインクジェット記録媒体

## 発明の属する技術分野

本発明は高光沢の写真画像対応のインクジェット印刷に用いられる記録媒体用のコーティング組成物に関するもので、更に詳しくは、インク定着層上に光沢を付与するために形成されるキャスト層に用いられるコーティング組成物に関する。本発明はまた、このようなコーティング組成物で被覆されたインクジェット記録媒体に関する。本発明の組成物を被覆したインクジェット記録媒体は、光沢が高く、耐候性、折り曲げによる応力変化に対する追従性および高いインク受容性を兼ね備えている点で優れている。

## 従来技術

インクジェットプリンターによる印刷は、高精細画像を手軽に楽しめる事から、昨今急成長を遂げている。そのインクジェット印刷用基材には通常光沢紙や非光沢紙が用いられ、それぞれについて日々技術革新がなされており、それに伴う特許も数多く出願されている。インクジェット記録媒体の画像形成、定着メカニズムはカチオン性の薬剤や顔料等を含む基材にアニオン性のインクが印刷され、アニオン成分とカチオン成分との凝集によりインクが定着されるのが一般的である。光沢紙では、カチオン成分を含むインク定着層の上に塗布された光沢層が微細な孔やクラックを持ち、インクを浸透させる事でその下層のインク定着層とインクとの間の作用による画像形成、定着が行われているものが主に見られる。

特開平7-149038には、エチレン性不飽和結合を有するモノマーを重合してなるガラス転移点 ( $T_g$ ) 40°C以上の重合体にコロイダルシリカ等の顔料を含む塗料を塗布し、重合体が完全に成膜を起こさない状態でガラス転移点以下の温度でキャストコーティングによる表面光沢処理を施して、光沢を有したまま造膜不良状態の層を紙表面に形成する事で、インクの浸透を促進し、その下層のインク定着層にインクを運ぶ事が提案されている。しかし、この場合、ガラス転移点が

室温より高く（40℃以上）、また積極的に造膜不良を起こさせている事から、光沢層は非常に脆く、このインクジェット紙を丸めたり、折り曲げると、光沢層に容易に多数のクラックが入る等の問題が見られた。

特開平10-217601では、造膜が比較的良好な水溶性樹脂を接着剤として用い、顔料を多量に混和して造膜を悪くする事によってインクジェット光沢層を形成させているが、水溶性樹脂は耐水性に問題があること、エチレン性不飽和結合を有する単量体の様に自由にTgを変化させる事が出来ないため、設計の自由度が少ないと、水溶性樹脂は低粘度でかつ高濃度の塗料処方には向かないこと等の問題点がみられた。

#### 発明が解決しようとする課題

従来技術のキャスト層コーティング剤の有するインク受容層への速やかなインク透過性を維持しつつ、不充分であった光沢の更なる向上、耐候性の向上、折り曲げによる応力変化に十分な追従性を付与することのできるコーティング組成物を得ることが望まれていた。

#### 解決手段

本発明に従えばシリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体（A）と、共重合可能な他のラジカル重合性不飽和単量体（B）とを、ラジカル重合性界面活性剤の存在下で同時あるいは別々に乳化重合させてなる異なる2点以上のガラス転移点を有する合成樹脂エマルジョンとコロイダルシリカよりなる組成物を光沢層に用いることにより前記の課題を解決し得ることがわかった。つまり、乳化重合の際にラジカル重合性界面活性剤を使用することで、フィルム表面に界面活性剤がブリードアウトすることなく、インク透過性に悪影響を及ぼさず、シリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体（A）の共重合性によってフィルム表面の耐スクランチ性を向上させている。さらに、不連続な膜を形成しやすい高いガラス転移点を有する合成樹脂成分により、高いインク透過性を発揮せしめ、均一な膜を生成する低いTgを有する合成樹脂の成分により光沢を向上せしめ、かつ折り曲げによる応力変化に対する追従性を向上させ、合わせてフィルムの脆さを改善することができる。さらに、コロイダルシリカの存在により、光沢層の透明性を維持しつつインク受容性を向上させることができる。

一般にラジカル重合性不飽和結合を有する単量体を重合して成る合成樹脂は、Tgの設計が自由で、任意の温度を設計出来、且つ様々な条件下で重合反応を行う事により、複数の変局点を持つTg曲線を持つ合成樹脂エマルジョンを得る事が出来る。

#### 発明の実施の形態

本発明は、シリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体（A）と、共重合可能な他のラジカル重合性不飽和単量体（B）とを、ラジカル重合性界面活性剤の存在下で乳化重合させてなる異なる2点以上のガラス点移転点（Tg）を有する合成樹脂エマルジョンとコロイダルシリカよりなるインクジェット記録媒体用コーティング組成物およびこのようなインクジェット記録媒体用コーティング組成物で塗工したインクジェット記録媒体にかかるものである。

本発明のコーティング組成物を構成する合成樹脂エマルジョンは、シリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体（A）と、共重合可能な他のラジカル重合性不飽和単量体（B）とを、ラジカル重合性界面活性剤の存在下で同時にあるいは別々に乳化重合させることにより得られる。特に本発明では、異なる2点以上のガラス点移転点を有する合成樹脂を製造するため、別々に乳化重合した異なるガラス転移点を有する2種以上のエマルジョン粒子を混合したり、段階的に重合中のモノマー組成を変更する多段重合を用いたり、隨時重合中のモノマー組成を変更するいわゆるパワーフィード重合を用いたりする手段を用いる必要がある。

本発明では、別々に乳化重合させて得られたエマルジョン粒子を混合すること、および多段重合によって製造されたエマルジョンを用いる事が、求められる物性をバランス良く発揮させることができる点で好ましい。

次ぎに本発明の組成物を構成する各成分について説明する。

#### 〈単量体成分〉

##### （A）シリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体

本発明のシリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体（A）は、シリル基が加水分解し架橋構造をとるためフィルム表面の耐スクラッチ性を改善するだけではなく、珪素などの無機成分とポリマーをカップリングする効果が期待でき、コロイダルシリカを使用する本発明では、ポリマーとコロイダルシリカが化学的に

結合して、無機と有機との双方の材料の特徴が生かされたフィルムが形成される。具体的には、柔軟で、耐水性、耐熱性に富むフィルムが形成されるのである。

本発明に使用されるシリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体（A）としては、ラジカル重合性不飽和結合を有する、下記一般式（-1）又は一般式（2）で表される化合物である。

$$R - S_i (X) \dots \dots \dots ; \dots \dots \dots \quad (1)$$

$$R - S_i (R') (X) \dots \dots \dots \quad (2)$$

前記一般式(1)及び(2)において、Rは、ビニル基、(メタ)アクリロキシ基、エポキシ基、メルカプト基、アミノ基又はイソシアネート基等を有する有機基を表す。R'は、炭素数1～3の低級アルキル基を表す。Xは、ラジカル重合性不飽和結合を有する、メトキシ基又はエトキシ基を表す。

アルコキシリル基を側鎖に有する単量体としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニルオルガノアルコキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルジメトキシシラン等のエポキシオルガノアルコキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトオルガノアルコキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

本発明では、これらの不飽和単量体（A）は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも、重合性の点で、特にビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシランを用いるのが好ましい。

前記シリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (A) の使用量としては、使用する全ラジカル重合性不飽和単量体に対して、0.1～15重量部が適當

であり、好ましくは0.5～10重量部である。

前記シリル基を有するラジカル重合性不飽和单量体の使用量が、0.1重量%未満であると、コロイダルシリカとの複合化が不充分となり、耐水性が低下することがあり、15重量%を超えると、重合の不安定化、凝集物の多発生、高粘度化、等が起こり得る。

#### (B) 共重合可能な他のラジカル重合性不飽和单量体

本発明に用いられる共重合可能な他のラジカル重合性不飽和单量体(B)としては、通常の乳化重合に使用可能なものであれば、特に制限無く使用できる。

これらは、合成樹脂の主成分となる主单量体(B-1)と、合成樹脂を変性してさらなる機能を付与する官能性单量体(B-2)からなる。

例えば、主单量体(B-1)としては合成樹脂の主成分となる单量体として(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、オレフィン、ビニルエステル、芳香族ビニル化合物などが挙げられる。

より具体的には、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルとしては、メチル、エチル、n-ブチル、t-ブチル、プロピル、2-エチルヘキシル、オクチルなどのアルキル基の炭素数が1～12の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。

オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、分岐カルボン酸のビニルエステル、ラウリン酸ビニルなどが挙げられ、芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

さらに、合成樹脂を変性して貯蔵安定性、耐水性、耐薬品性、耐候性、接着性などの機能を付与する官能性单量体(B-2)としては、例えば貯蔵安定性や接着性を改善するエチレン性不飽和カルボン酸(B-2a)、耐水性、耐候性、耐薬品性、接着性などを改善するラジカル重合性不飽和結合を2以上有する单量体(B-2b)、アミド基、ニトリル基、ヒドロキシル基、グリシジル基、メチロール基、カルボニル基、第4級アンモニウム塩、エチレンオキサイド鎖、塩素を側鎖に有する单量体等(B-2その他)が挙げられる。

エチレン性不飽和カルボン酸（B-2 a）としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸などが挙げられる。

ラジカル重合性不飽和結合を2以上有する単量体（B-2 b）としては、ジビニル化合物、ジ（メタ）アクリレート化合物、トリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ジアリル化合物、トリアリル化合物、テトラアリル化合物などが挙げられ、より具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルアジペート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリットトリ（メタ）アクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルジシアヌレート、テトラアリルオキシエタンなどが挙げられる。

その他の官能性単量体（B-2その他）としては、ヒドロキシル基を有する単量体として、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレートなどが挙げられ、アミド基を有する単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられ、ニトリル基を有する単量体としては、アクリロニトリルなどが挙げられ、塩素を側鎖に有する単量体としては、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどが挙げられ、グリシジル基を有する単量体としては、グリシジルメタアクリレート、グリシジルアクリレートが挙げられ、メチロール基を有する単量体としては、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられ、カルボニル基を有する単量体としては、アセトアセトキシエチルメタクリレート等が挙げられる。

本発明では、（B-1）の主単量体としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル、ステレン、分岐カルボン酸のビニルエステルが好ましい。これらは、単独で使用してもかまわないが、複

数のものを組合せて使用することが好ましい。例えば、2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、スチレンの組み合わせ、2種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの組み合わせ、分岐カルボン酸のビニルエステルとメタアクリル酸アスキンエステルの組み合わせが、耐水性、対候性、重合安定性などの点から好ましい。(メタ)アクリル酸アルキスエステルを2種以上組み合わせて使用するこたは、ガラス転移点の調整、諸物性の向上に都合がよいからである。

さらに、(B-2)の官能性单量体としては、エチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、このエチレン性不飽和カルボン酸は、合成樹脂エマルジョン粒子表面に配向しやすく、その水酸基を一部中和することによって電気二重層を形成しエマルジョン粒子の分散安定性に寄与する。

なお上記の(B)成分としては、少なくともそのうちの1つの成分を用いればよいが、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、スチレン、分岐カルボン酸のビニルエステルより選ばれた少なくとも1以上と、官能性单量体としてエチレン性不飽和カルボン酸より選ばれた少なくとも1以上を組み合わせて用いるのが好ましい。

#### 〈重合中に使用されるその他の成分〉

本発明における乳化重合は、水性媒体中で公知の他の成分の添加の下に行われ、この際のほかの成分としては、界面活性剤、重合開始剤が使用される。さらに、保護コロイド、連鎖移動剤、pH調整剤、紫外線吸収剤、光酸化防止剤、等を所望により使用してもよい。

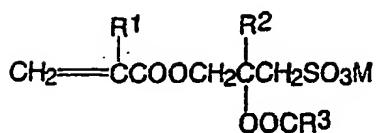
界面活性剤は、乳化重合の際の乳化剤として機能し、具体的には、通常のアニオン性、カチオン性又はノニオン性界面活性剤が挙げられる。本発明では、特に分子内にラジカル重合可能な不飽和基を1個有するラジカル重合性界面活性剤が使用される。

ラジカル重合性界面活性剤は、その重合性不飽和結合の存在により、ポリマー成分と化学結合しており、フィルムを形成したときに遊離性の界面活性剤としてフィルム表面にプリードアウトすることがない。これにより、インクジェット印刷にじみが生じることなく、速やかに定着層へインクが浸透する。ラジカル重合性界面活性剤を使用しない場合は、遊離の界面活性剤がフィルム表面にプリード

アウトして存在し、印刷時にインクのにじみが生ずる。

ラジカル重合性界面活性剤としては、公知の物質中から適宜選択することができ、例えばアニオン性、ノニオン性のものなどが挙げられるが、その具体例としては、以下に示す化合物1)～16)が挙げられる。

### 化合物1



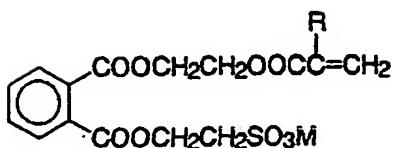
$\text{R}^1, \text{R}^2$  : H,  $\text{CH}_3$

$\text{R}^3$  :  $\text{C}_{7-21}$ のアルキル、アルケニル基

M : アルカリ金属、アンモニウム基、

(特開昭54-144317号公報参照)、

### 化合物2



R : H,  $\text{CH}_3$

M : アルカリ金属、アンモニウム基、アミン、

(特開昭55-115419号公報参照)、

### 化合物3

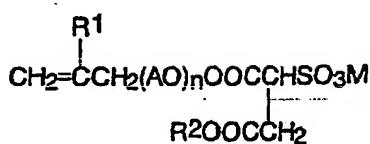


R : H,  $\text{CH}_3$ 、A : アルキレン基、n : 2以上の整数、

M : 1価、2価の陽イオン、

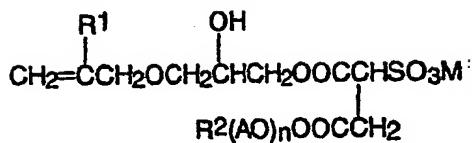
(特開昭62-34947号公報参照)、

## 化合物 4



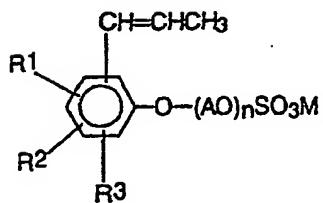
$\text{R}^1$  : H,  $\text{CH}_3$   
 $\text{R}^2$  : 非置換または置換炭化水素基等、  
 $\text{A}$  :  $\text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、置換アルキレン基、  
 $n$  : 0, 正数、  
(特公昭49-46291号公報参照)、

## 化合物 5



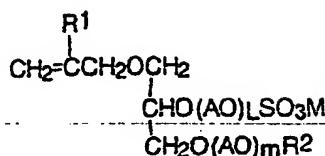
$\text{R}^1$  : H,  $\text{CH}_3$ 、  
 $\text{R}^2$  : 非置換または置換炭化水素基、アミノ基等、  
 $\text{A}$  :  $\text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、 $n$  : 0 ~ 100、  
 $\text{M}$  : 1価, 2価の陽イオン、  
(特開昭58-203960号公報参照)、

## 化合物 6



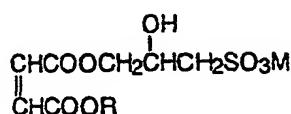
$\text{R}^1$  :  $\text{C}_{6-18}$ のアルキル基等、  
 $\text{R}^2$  : H,  $\text{C}_{6-18}$ のアルキル基等、  
 $\text{R}^3$  : H, プロペニル基、  
 $\text{A}$  :  $\text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、置換アルキレン基、  
 $\text{M}$  : アルカリ金属等、  
 $n$  : 1 ~ 200、  
(特開平4-53802号公報参照)

## 化合物 7



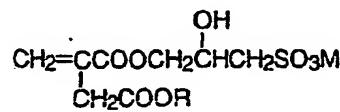
$\text{R}^1$  : H,  $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}^2$  :  $\text{C}_{8-24}$ の炭化水素基等、  
 $\text{A}$  :  $\text{C}_{2-4}$ のアルキレン基、  
 $\text{M}$  : H, アルカリ金属, アルカリ土類金属、  
アンモニウム基等、  
 $\text{L}$  : 0 ~ 20、  
 $\text{m}$  : 0 ~ 50,  
(特開昭62-104802号公報参照)、

## 化合物 8



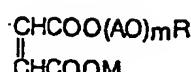
$\text{R}$  :  $\text{C}_{8-22}$ の炭化水素基、  
 $\text{M}$  : アルカリ金属, アンモニウム基、  
(特開昭49-40388号公報参照)、

## 化合物 9



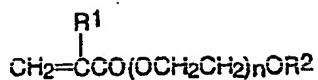
$\text{R}$  :  $\text{C}_{8-22}$ の炭化水素基、  
 $\text{M}$  : アルカリ金属, アンモニウム基、  
(特開昭49-40388号公報参照)、

## 化合物 10



$\text{R}$  : アルキル, アルキルフェニル、 $\text{A}$  : エチレン、  
 $\text{M}$  : アンモニウム, アミン, アルカリ金属、  
 $\text{m}$  : 9, 12, 14, 28 (実施例)、  
(特開昭52-134658号公報参照)、

## 化合物 1 1



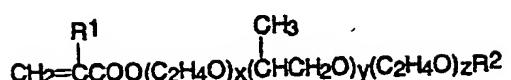
$\text{R}^1$  : H, CH<sub>3</sub>、 $\text{R}^2$  : H, CH<sub>3</sub>、

-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-H、

n : 4~30、

(特開昭53-126093号公報参照)、

## 化合物 1 2



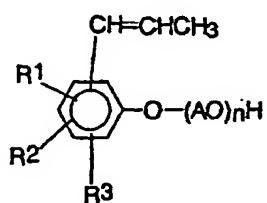
$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  : H, CH<sub>3</sub>、x : 0~100、

y : 0~100, z : 0~100、

1 ≤ x + y + z ≤ 100、

(特開昭56-28208号公報参照)、

## 化合物 1 3



$\text{R}^1$  : C<sub>6~18</sub>のアルキル基等、

$\text{R}^2$  : H, C<sub>6~18</sub>のアルキル基等、

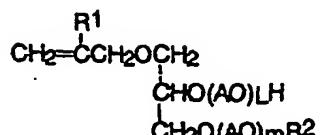
$\text{R}^3$  : H, プロペニル基、

A : C<sub>2~4</sub>のアルキレン基, 置換アメキレン基、

n : 1~200、

(特開平4-50204号公報参照)、

## 化合物 1 4



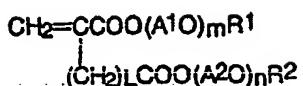
$\text{R}^1$  : H, CH<sub>3</sub>、 $\text{R}^2$  : C<sub>8~24</sub>の炭化水素基, アシル基、

A : C<sub>2~4</sub>のアルキレン基、

L : 0~100, m : 0~50、

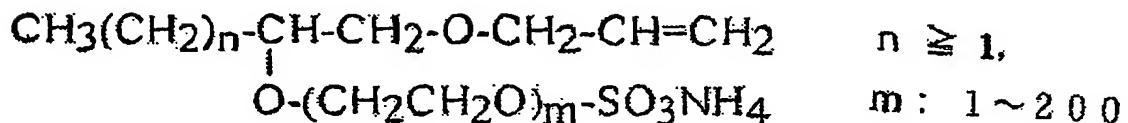
(特開昭62-104802号公報参照)、

## 化合物 15



$\text{R}^1, \text{R}^2$ : H,  $\text{C}_{1\sim 20}$ の炭化水素基、アシル基、  
 $\text{A}^1, \text{A}^2$ :  $\text{C}_{2\sim 4}$ のアルキレン基、置換アルキレン基、  
 $\text{L}$ : 1, 2,  $\text{m}$ ,  $\text{n}$ : 0, 正数,  $\text{m}+\text{n} \geq 3$ 、  
 $\text{R}^1, \text{R}^2$ がいずれもHである場合は $\text{m}$ ,  $\text{n} \geq 1$ 、  
(特開昭50-98484号公報参照)

## 化合物 16



また、ラジカル重合性界面活性剤に加えてラジカル重合性不飽和結合を有さないアニオン、ノニオン系などの他の界面活性剤も併用することができる。すなわちアニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸ソーダ等が挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、ポリオキシエチレンまたはリオキシプロピレングリコール型等が挙げられる。

これらの界面活性剤は、重合初期にその全量を仕込んだり、少なくともその一部を滴下したり、単量体と混合して乳化モノマーとして重合に用いたり、またそれらを併用して使用される。本発明では、重合安定性、粒子径の制御の面で、単量体と混合して乳化モノマーとして重合に用いることが好ましい。

全界面活性剤の使用量としては、全単量体に対し0.1~20重量%程度である。特に、本発明ではラジカル重合性界面活性剤を使用することが必須となるが、その使用量は全単量体に対し、0.3~10重量%、好ましくは0.5~5.

0重量%である。

ラジカル重合性界面活性剤の使用量が、0.3重量%未満であると反応系が凝集したり、反応が完結しなかったりすることがあり、それを避けるためラジカル重合性でない界面活性剤を必要以上に多く使用すれば、界面活性剤がコーティング層表面に遊離してインクのにじみが発生したりする。10重量%を超えると反応系の粘度が高くなりすぎたり耐水性が低下することがある。

重合開始剤は、熱または還元性物質によってラジカル分解して単量体の付加重合を進行させるもので、水溶性または油溶性の過硫酸塩、過酸化物及びアビゾピス化合物などが挙げられ、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ロンガリット、メタ重亜硫酸ナトリウム、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの重合開始剤は、所望により遷移金属イオンを併用してもよく、該遷移金属イオンとしては、硫酸第二鉄、塩化第二銅、塩化第二鉄などが好ましい。

保護コロイドとしては、乳化重合に使用される公知のものであれば特に制限なく使用でき、例えば、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、セルロースエーテルおよびその誘導体、澱粉誘導体等が挙げられ、これらは水溶液として使用される。

連鎖移動剤としては、特に制限はなく、公知のものの中から適宜選択すればよく、例えば、メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、アセトフェノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 $\pi$ -ブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等の炭素数2~8のカルボン酸類、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ノルマルメプカプタン、チオグリコール酸、チオグリコール酸オクチル、チオグリセロールなどのメルカプタン類などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

pH調整剤としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの公知のものが挙げられる。

紫外線吸収剤としては、特に制限は無いが、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリ

アゾール誘導体のものが好適に使用される。これらの中にはラジカル重合性不飽和結合を有するものもあり、それらは合成樹脂成分に共重合されるので好ましい。

光酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、ヒンダードピペリジン系のものが好適に使用され、紫外線吸収剤と同様に光酸化防止剤にはラジカル重合性不飽和結合を有するものもあり、それらは合成樹脂成分に共重合されるので好ましい。

本発明では、乳化重合で得られた合成樹脂エマルジョンが少なくとも2点以上のガラス転移点を有することを特徴とする。

合成樹脂エマルジョンのポリマーのガラス転移点 ( $T_g$ ) としては、少なくとも1点が30℃以下、とくに-50~30℃、他の少なくとももう1点が30℃より高く、とくに100℃以下であることが好ましく、さらに、少なくとも1点が-30~30℃、他の少なくとも1点が50~90℃であることがより好ましい。

低い側のガラス転移点が30℃以下の場合は、乾燥により均一な被膜が得られ光沢が向上するばかりでなく、実際の使用時には、樹脂が充分な柔らかさを発揮し、記録媒体表面のコーティング層のひび割れを押さえることができる。また、高い側のガラス転移点が30℃以上ある場合には、コーティング層にミクロのクラックが形成され、そのクラックを通してインクが下のインク受理層へ速やかに運ばれるため、インク透過性に優れている。本発明の樹脂成分はこれら両成分の有する優れた性質を同時に備えることができ、他の要件と共に組み合わされることによって極めて優れたコーティング組成物を提供する。

ここで、ガラス転移点とは、合成樹脂エマルジョン中の合成樹脂粒子が堅くて脆いガラス状態から軟らかいゴム状態に相変化を起こす温度をいう。本発明におけるエマルジョンガラス転移点は、この相変化する温度が少なくとも2点以上存在することを意味する。ガラス転移点を確認するには、示差走査熱量計 (DSC) のような分析器を用いて測定すれば、容易にその変局点の存在を確認することができる。

本発明のガラス転移点を2以上有する合成樹脂エマルジョンを得るために、別々に乳化重合した合成樹脂エマルジョンを混合したり、重合段階での単量体組

成を段階的に変化させる多段重合を用いたり、単量体組成を隨時変更させていくパワーフィード重合法、さらに、シード重合法などを用いる事が必要である。これらの重合法で得られた合成樹脂エマルジョンのフィルムは、単量体組成を均質にして重合した合成樹脂エマルジョンとは異なる挙動を示す。単量体組成を均質にして重合した合成樹脂エマルジョンでは、各単量体が単独で重合された時に有する物性を相殺し合い、中間的な物性のフィルムが得られる。これ自体は合成樹脂エマルジョンの応用において有用な面もあるが、本発明のように重合法を特定することにより、相反する物性が共存するフィルムが得られるのである。これは、造膜したフィルムが、マクロの状態では均質化しているが、ミクロの状態では不均質な部分を有していることによるものと推察される。本発明では、別々に重合した合成樹脂エマルジョン粒子を混合するか、または、多段重合による合成樹脂エマルジョンを用いることが好ましい。

合成樹脂エマルジョンを混合して用いる場合は、例えばガラス転移点が30℃以下のアクリル酸エステル共重合体エマルジョンまたはスチレン・アクリル酸エステル共重合体エマルジョンと、ガラス転移点が50℃以上のアクリル酸エステル共重合体エマルジョンまたはスチレン・アクリル酸エステル共重合体エマルジョンを不揮発分換算で10：90～90：10（重量部）の割合で混合することが好ましい。

多段重合法により本発明の合成樹脂エマルジョンを得る場合は、例えばガラス転移点が所望の温度以下となる様に組成を調整したアクリル酸アクリルエステルを中心とした単量体を乳化重合し、続いてガラス転移点が所望の温度以上となる様に組成を変えたアクリル酸アクリルエステルを中心とした単量体を乳化重合することが好ましい。これにより、コア-シェル状、コンペイトウ状、ユキダルマ状等のエマルジョン粒子を形成させることができる。その場合のガラス転移点が低い組成とガラス転移点が高い組成の比率は不揮発分換算で10：90～90：10（重量部）の割合であることが好ましい。

低いガラス転移点を有する樹脂成分が10重量部以下では、十分な光沢が得られず、また、折り曲げ時の応力緩和が不十分となる。また、90重量部以上では、造膜が均一すぎて、インクを吸収するべき微細な孔やクラックが不足し、印刷

適性が悪くなる。

本発明では、合成樹脂エマルジョンと共にコロイダルシリカを使用することを特徴とする。

コロイダルシリカは、コロイド状に水に分散させた超微粒子シリカゾルであり、その一次粒子の粒子径は通常5～100nmの範囲である。

本発明において、前記コロイダルシリカは、市販品を使用でき、メタルミン酸イオンなどの金属イオンにより表面処理されていてもよく、また、単分散のものであってもよいし、粒子が特殊処理により数珠状に連なったり分岐して繋がったものであってもよい。

これらの中でも、メタルミン酸イオンなどの金属イオンにより表面処理されているものは、混和安定性に優れている点で好ましい。

コロイダルシリカの使用量としては、合成樹脂エマルジョンに対し不揮発分換算で、合成樹脂エマルジョン：コロイダルシリカ=10：90～90：10が好ましく、さらに、30：70～70：30がより好ましい。

＜コーティング組成物に添加するその他の成分＞

本発明のコーティング組成物には、必要に応じて白色度、粘度、流動性、混和性、保存性、耐候性、作業性等を調節したり、補うために、水系のコーティング組成物に使用できる各種顔料、染料、着色顔料増粘剤、pH調整剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、凍結防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、光酸化防止剤等を添加することができる。

本発明のコーティング組成物を光沢層として塗工し、乾燥させる事によって、インクジェット記録媒体が得られる。その際、基材やインク塗着層の材質および構造はインクジェット記録用媒体に一般的に用いられる基材やインク塗着層であれば特に限定されない。例えば、紙やフィルム、布等の基材自体にインク受容機能を持たせた媒体に、光沢を付与する為に、本発明の光沢層を公知の塗工方法（コンマコーティング、ブレードコーティング、エアナイフコーティング等）で塗布し、乾燥および光沢を付与する処理を施す。

基材に、顔料、バインダー、インク定着能のカチオン性物質等からなる組成物をコーティングしてインク受容機能を持たせるためにはインク定着層を施したり

、紙や布などの場合は、顔料、バインダー、インク定着能を有するカチオン性物質等を含浸したり、抄紙段階で添加したりしてそれらの少なくとも一部または全部を内在させることもできる。

顔料としては、例えば酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、珪酸、珪酸塩、クレー、タルク、マイカ、焼成クレー、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、リトポン、シリカ、コロイダルシリカなどの無機顔料、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アクリルースチレン共重合体等の真球、中空、あるいはさまざまな形状、構造に加工されたプラスチックピグメントなどがあげられる。

バインダーとしては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、澱粉およびその誘導体、セルロースエーテルおよびその誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド共重合体、(メタ)アクリル酸共重合体、ポリエチレングリコール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ウレタンーアクリル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル共重合体、ニカワ、カゼイン、大豆タンパク、ゼラチン、アルギン酸ソーダなどの合成および天然高分子などが使用できる。

本発明に置ける光沢層のコーティング組成物の塗工量(キャスト塗被量)としては、5～50g/m<sup>2</sup> (不揮発分換算) が好ましく、7～35g/m<sup>2</sup> (不揮発分換算) がより好ましい。

コーティング後の乾燥および光沢付与の方法としては、温風による乾燥、カレンダーリングやキャスト等が用いられる。より具体的には、塗工後、コーティング組成物が未だ湿潤している状態で、キャストロールの温度を60～100℃に設定して、キャストすることが好ましい。

このようにして得られたインクジェット記録媒体は、光沢が高く、耐候性、折り曲げによる応力変化に追従性があり、高いインク受容性を兼ね備えている点で極めて卓越した性能を有している。

## 実施例

### 製造例1

重合缶に、水 70 重量部、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 重量部及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.2 重量部を仕込み、攪拌して溶解させ、75℃まで昇温し、これに 4% 過硫酸カリウム 10 重量部と下記乳化モノマー組成物を 2 時間にかけて滴下しながら重合反応を進行させ、滴下後 1 時間反応を熟成して、乳白色の合成樹脂エマルジョンを得た。

水	50 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.2 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.0 重量部
メチルメタアクリレート	30 重量部
ブチルアクリレート	70 重量部
メタクリル酸	3 重量部
ビニルトリエトキシシラン	5 重量部

この合成樹脂エマルジョンに、10% アンモニア水溶液 2 重量部を加えて、pH を約 9 に調整した。得られた合成樹脂エマルジョン粒子のガラス転移点は DSC (パーキン・エルマー社製) の測定で 15℃ 以下の温度領域に変局点が見られた。

#### 製造例 2-8

製造例 1 において、重合缶の乳化剤及び乳化モノマー組成物中の乳化剤、ラジカル重合性不飽和单量体、アルコキシリル基を側鎖に有する单量体等を表-1 に示す通り変更した以外は、製造例 1 と同様に行った。

表1

	製造例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
メチルアクリレート	30.	30	30	30	57	57	30	30
ブチルアクリレート	70	70	—	—	43	43	70	—
スチレン	—	—	60	60	—	—	—	60
2-エチルヘキサルアクリレート	—	—	10	10	—	—	—	10
メタクリル酸	3	3	3	3	3	3	3	3
ビニルトリエチジン	5	5	5	5	—	—	1	10
3-メタクリロキシプロピルトリエチジン	—	—	—	—	5	5	—	—
アルキルアルスルホン酸ナトリウム	1.0	—	—	—	0.4	1.0	1.0	1.0
ポリオキシアルキレシアルキルプロパンジエニルエーテル塩	—	1.0	—	—	—	—	—	—
$\alpha$ -スルホーワー-1-(ニルフルキシメチル-2-(2-フルオロキシ)エトキシボリオキシ-1,2-エタジル)アソニウム塩	—	—	1.0	1.0	—	—	—	—
ポリオキシアルキルエーテル	0.2	0.2	0.2	—	0.4	0.2	0.2	0.2
ビニルエーテルエトキシメチルオキサイドモリ	50	—	—	—	1.0	—	—	—

表1の続き

アルキルアリルスルホン酸Na	20	-	-	-	0.6	2.0	2.0	2.0	2.0
重合度の算出方法(2)法									
ポリオキシアアルキレジアルキルプロパンジフェニルエーテル硫酸エステル塩	-	20	-	-	-	-	-	-	-
αスルフォ-β-(1-(2-ニルフェキシメチル-2-(2-プロペニルオキシ)エトキシ)ホリオキシ-1,2-エタノイル)アモニウム塩	-	-	20	20	-	-	-	-	-
ポリオキシアアルキルフェニルエーテルビニルエーテルキシルエチルオキサリモル	0.2	0.2	0.2	-	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2
変局点の見られた温度領域 (°C)	15°C 以下 に1点 に1点	15°C 以下 に1点	70°C 以上 に1点	70°C 以上 に1点	30°C 以下 に1点	30°C 以下 に1点	15°C 以下 に1点	15°C 以下 に1点	70°C 以上 に1点

## 製造例 9

重合缶に、水 50 重量部、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 重量部及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.2 重量部を仕込み、攪拌して溶解させ、75℃まで昇温し、これに 4% 過硫酸カリウム 13 重量部と下記乳化モノマー組成物を 3 時間にかけて滴下しながら重合反応を進行させ、第一段目を重合した。

水	30 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.5 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.5 重量部
メチルメタアクリレート	30 重量部
ブチルアクリレート	20 重量部
メタクリル酸	3 重量部
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	2 重量部

引き続き、下記乳化モノマー及び 4% 過硫酸カリウム 13 重量部を 3 時間かけて滴下し、2 段目の重合を行った。

水	30 重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.5 重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.5 重量部
スチレン	30 重量部
メチルメタアクリレート	15 重量部
2-エチルヘキシルアクリレート	5 重量部
メタクリル酸	3 重量部
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	2 重量部

滴下終了後、1 時間熟成を行い、均一で良好な合成樹脂エマルジョンを得た。

得られたエマルジョンのガラス転移点を DSC にて測定したところ、15℃以下の温度領域に 1 点、70℃以上の温度領域に 1 点の計 2 点の変局点が見られた。

## 製造例 10

重合缶に、水 50 重量部、アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム 0.4 重量部及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 0.2 重量部を仕込み、攪

拌して溶解させ、75℃まで昇温し、これに4%過硫酸カリウム13重量部と下記乳化モノマー組成物を3時間にかけて滴下しながら重合反応を進行させ、第一段目の重合を行った。

水	30重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.5重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.5重量部
スチレン	4.5重量部
メチルメタクリレート	2.3重量部
2-エチルヘキシルアクリレート	7重量部
メタクリル酸	3重量部
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	2重量部

引き続き、下記乳化モノマー及び4%過硫酸カリウム13重量部を3時間かけて滴下し、2段目の重合を行った。

水	30重量部
ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	0.5重量部
アルキルアリルスルホコハク酸ナトリウム	1.5重量部
メチルメタアクリレート	1.8重量部
ブチルアクリレート	1.2重量部
メタクリル酸	3重量部
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	2重量部

滴下終了後、1時間熟成を行い、均一で良好な合成樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョンのガラス転移点をDSCにて測定したところ、15℃以下の温度領域に1点、70℃以上の温度域に1点の計2点の変局点が見られた。

#### 比較製造例1-6

製造例1において、重合缶の乳化剤及び乳化モノマー組成物中の乳化剤、ラジカル重合性不飽和单量体、アルコキシリル基を側鎖に有する单量体等を表-2に示す通り変更した以外は、製造例1と同様に行った。

表2

	比較製造例						
		1	2	3	4	5	6
メチルメタクリレート		30	30	30	30	30	30
ブチルアクリレート		70	70	70	-	-	-
ステレン		-	-	-	60	60	60
2エチルヘキシルアクリレート		-	-	-	10	10	10
メタクリル酸		3	3	3	3	3	3
ビニルトリエチジン		-	5	-	-	5	-
アルキルアリルスルホナタウムNa		-	-	10	-	-	10
ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル	1.0	12	0.2	1.0	1.2	0.2	
アルキルアリルスルホナタウムNa	-	-	20	-	-	20	
ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル	1.0	22	0.2	1.0	2.2	0.2	
重合度(2-4)の見られた温度							
変局点の見られた温度(℃)		15 °C 以下に1点	15 °C 以下に1点	70 °C 以上に1点	70 °C 以上に1点	70 °C 以上に1点	70 °C 以上に1点

## 実施例1

製造例1の合成樹脂エマルジョンを不揮発分で30重量部、製造例3の合成樹脂エマルジョンを不揮発分で70重量部混合し、得られた得られた合成樹脂エマルジョンのガラス転移点をDSCにて測定したところ、15℃以下の温度領域に1点、70℃以上の温度域に1点の計2点の変局点が見られた。

上記合成樹脂エマルジョンの不揮発分100重量部に対し、不揮発分で120重量部のコロイダルシリカを複合させ、増粘剤5重量部、離型剤としてポリエチレンワックス2重量部からなるコーティング組成物を調整した。

この塗被液を、紙基材上に、顔料、バインダー、カチオン性物質からなるインク定着層を施し、この上層にバーコーターを用いて塗被した後、直ちに表面温度が80℃の鏡面を有すキャストドラムに圧接、乾燥後、離型させ、光沢を有すインクジェット記録用紙を得た。この時のキャスト塗被量は不揮発分換算で10g/m<sup>2</sup>であった。

## 実施例2-10

実施例1において、合成樹脂エマルジョンの種類や量、及びコロイダルシリカの量を表-3に示す通り変更した以外は、実施例1と同様に行った。

## 評価

このようにして得られた光沢を有する各インクジェット記録用紙について、白紙光沢、印字性、耐折り曲げ性について評価を行い、結果を表-1に示した。各試験の詳細は下記の通り。

白紙光沢： JIS-P8142に準拠し、75°の光沢を測定し、下記の基準で評価した。

- ◎： 65以上
- ： 60以上 65未満
- △： 55以上 60未満
- ×： 55以下

印字性： セイコーエプソン（株）製のインクジェットプリンターPM-770を用いて、インクジェット印刷（ISO/JIS-SCID JIS X 9201-1995：N5）を行い、目視にてその印字性を評価した。

評価基準は下記の通りとした。

- ◎： 良好に印刷されている
- ： 問題無く印刷されている
- △： やや隣り合ったインクが混ざり合っている
- ×： インクが流れて混ざり合い、実用的でない

耐折り曲げ性： 得られたインクジェット記録用紙を90°に折り曲げた際の表面の状態を目視にて評価した。

- ： ヒビは見られない
- △： 若干のヒビが見受けられるが実用上問題ないレベル
- ×： パリパリという音と共にヒビが入る。

耐折り曲げ印刷性： 耐折り曲げ性試験を行った後、続いて印字性で用いたインクジェットプリンターを用いて、インクジェット印刷（ISO/JIS-SCID JIS X 9201-1995：N5）を行い、目視にてその印字性を評価した。

- ： 印刷を行っても画像に影響が無い。
- △： 印刷を行うと若干の画像の乱れが見られるが実用上問題無いレベル
- ×： 印刷を行っても良好な画像が得られない。

表3

実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
製造例1	30	30	—	—	—	70	—	—	—	—
製造例2	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
製造例3	70	—	—	—	—	30	—	—	—	—
製造例4	—	70	70	50	50	—	70	—	—	—
製造例5	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—
製造例6	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
製造例7	—	—	—	—	—	—	30	60	—	—
製造例8	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—
製造例9	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—
製造例10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
変局点の見られた 温度領域 (°C)	15°C 以下	15°C 以下	30°C 以下	30°C 以下	15°C 以下	15°C 以下	15°C 以下	15°C 以下	15°C 以下	15°C 以下
	に1点 70°C 以上									
	に1点 70°C 以上									
コロイダルシリカ	120	120	45	120	120	230	120	120	120	100
白紙光沢 (測定値)	○ (61)	○ (60)	◎ (70)	△ (58)	△ (59)	○ (65)	○ (61)	○ (64)	○ (61)	○ (64)
印字性	○	○	△	○	○	○	△	○	○	○
耐折り曲げ性	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
耐折り曲げ印刷性	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○

## 比較例 1

製造例 1 の合成樹脂合成樹脂エマルジョンを不揮発分で 100 重量部、不揮発分で 120 重量部のコロイダルシリカを複合させ、増粘剤 5 重量部、離型剤としてポリエチレンワックス 2 重量部からなる不揮発分 38 重量 % のコーティング組成物を調製した。

このコーティング組成物を実施例1と同様に塗工しインクジェット記録用紙を得た。この時のキャスト塗被量は不揮発分換算で 10 g/m<sup>2</sup> であった。

## 比較例 2-5

比較例 1 において、合成樹脂エマルジョンの種類や量、及びコロイダルシリカの量を表 4 に示す通り変更した以外は、比較例 1 と同様に行った。

表4

	比較例				
	1	2	3	4	5
製造例1	100	—	—	—	—
製造例3	—	100	—	—	—
比較製造例1	—	—	50	—	—
比較製造例2	—	—	—	50	—
比較製造例3	—	—	—	—	50
比較製造例4	—	—	50	—	—
比較製造例5	—	—	—	50	—
比較製造例6	—	—	—	—	50
変局点の見られた温度領域(°C)	15°C以下 に1点	70°C以上 に1点	15°C以下 に1点 70°C以上 に1点	15°C以下 に1点 70°C以上 に1点	15°C以下 に1点 70°C以上 に1点
コロイダルシリカ	120	120	120	120	120
白紙光沢(測定値)	◎(80)	×(51)	○(62)	○(63)	○(61)
印字性	×	◎	△	×	△
耐折り曲げ性	○	×	×	△	×
耐折り曲げ印刷性	×	×	×	△	×

## 請求の範囲

1. シリル基を有するラジカル重合性不飽和单量体 (A) と共に重合可能な他のラジカル重合性不飽和单量体 (B) とをラジカル重合性界面活性剤の存在下で同時にあるいは別々に乳化重合させてなる2点以上のガラス転移点を有する合成樹脂エマルジョンとコロイダルシリカを含んでなるインクジェット記録媒体用コーティング組成物。
2. 合成樹脂エマルジョンの少なくとも1点のガラス転移点が30℃以下であり、かつ前記以外の少なくとも1点のガラス転移点が30℃より高い請求項1に記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物。
3. 合成樹脂エマルジョンが、別々に乳化重合した異なるガラス転移点を有する2種以上のエマルジョン粒子からなる請求項1または2のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物。
4. 合成樹脂エマルジョンが、多段重合により製造されたものである請求項1から3のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物。
5. 共重合可能な他のラジカル重合性不飽和单量体 (B) が主单量体として(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、スチレン、分岐カルボン酸のビニルエステルより選ばれた少なくとも1以上と、官能性单量体としてエチレン性不飽和カルボン酸より選ばれた少なくとも1以上のものである請求項1から4のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物。
6. シリル基を有するラジカル重合性不飽和单量体 (A) の使用量が使用する全ラジカル重合性不飽和单量体に対して、0.1～1.5重量部、好ましくは0.5～1.0重量部である請求項1から5のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物。
7. ラジカル重合性界面活性剤の使用量が全单量体に対し0.3～1.0重量%、好ましくは0.5～5.0重量%である請求項1から6のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物。
8. 合成樹脂エマルジョンとコロイダルシリカの配合比率が不揮発分換算で10：

90～90：10である請求項1から7のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物。

9. 基材上の少なくとも一面に、顔料、接着剤、定着剤から成るインク定着層を設け、そのインク定着層の少なくとも一面の上に請求項1から8のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物を塗工してなるインクジェット記録媒体。

10. 顔料、定着剤を内在する基材上に請求項1から8のいずれかに記載のインクジェット記録媒体用コーティング組成物を塗工したインクジェット記録媒体

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP02/02558

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl' B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-278081 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 02 December, 1987 (02.12.87), Claims; page 4, lower right column, line 12 to page 5, upper right column, line 16; page 7, upper left column, lines 1 to 10 (Family: none)	1-8
Y		9,10
X	JP 2000-313847 A (Asahi Kasei Corp.), 14 November, 2001 (14.11.01), Claims; Par. Nos. [0017], [0018], [0027] to [0031], [0033] (Family: none)	1,2,4-8 3,9,10
Y		
X	JP 10-195276 A (Ganz Chemical Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Full text (Family: none)	1,2,4-8 3,9,10
Y		

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 23 May, 2002 (23.05.02)	Date of mailing of the international search report 04 June, 2002 (04.06.02)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/02558

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-318306 A (Dynic Corp.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none)	1-3
Y	WO 00/74945 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 14 December, 2000 (14.12.00), Pages 24 to 31, 54 to 73, 79 & EP 1114734 A & JP 2000-343811 A & JP 2001-121841 A & JP 2001-123075 A & JP 2001-146072 A & JP 2001-150804 A & JP 2001-171227 A & JP 2001-213046 A & JP 2001-219640 A	1-9
A	WO 00/25533 A (Clariant Polymers Kabushiki Kaisha), 27 April, 2000 (27.04.00), Full text & EP 1043372 A & CN 1287569 A & KR 2001-024779 A & JP 2000-119587 A	1-3
Y	EP 1048479 A (Oji Paper Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claims & CN 1273182 A & JP 2001-10220 A	9
Y	JP 2000-211248 A (Nippon Kako Seishi Kabushiki Kaisha), 02 August, 2000 (02.08.00), Claim 1 (Family: none)	9
Y	JP 2000-118125 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 25 April, 2000 (25.04.00), Claim 5 (Family: none)	10
Y	JP 5-221113 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 31 August, 1993 (31.08.93), Claim 1 (Family: none)	10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B41M5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' B41M5/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 62-278081 A (三菱製紙株式会社) 1987. 12. 02, 特許請求の範囲, 第4頁右下欄第12行-第5頁 右上欄第16行, 第7頁左上欄第1行-10行 (ファミリーなし)	1-8 9, 10
X Y	JP 2000-313847 A (旭化成株式会社) 2001. 11. 14, [特許請求の範囲], [0017], [0018], [0027]- [0031], [0033] (ファミリーなし)	1, 2, 4-8 3, 9, 10
X Y	JP 10-195276 A (ガンツ化成株式会社) 1998. 07. 28, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-8 3, 9, 10

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 23. 05. 02	国際調査報告の発送日 04.06.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美 2H 9515 

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

## C (続き) 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-318306 A (ダイニック株式会社) 2000. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-3
Y	WO 00/74945 A (ダイセル化学工業株式会社) 2000. 12. 14, 第24-31頁, 第54-73頁、第79頁 & EP 1114734 A & JP 2000-343811 A& JP 2001-121841 A& JP 2001-123075 A& JP 2001-146072 A& JP 2001-150804 A& JP 2001-171227 A& JP 2001-213046 A& JP 2001-219640 A	1-9
A	WO 00/25533 A (クラリアントポリマー株式会社) 2000. 04. 27, 全文 & EP 1043372 A& CN 1287569 A & KR 2001-024779 A& JP 2000-119587 A	1-3
Y	EP 1048479 A (Oji Paper Co.,Ltd) 2000. 04. 25, クレーム & CN 1273182 A & JP 2001-10220 A	9
Y	JP 2000-211248 A (日本加工製紙株式会社) 2000. 08. 02, 請求項1 (ファミリーなし)	9
Y	JP 2000-118125 A (株式会社巴川製紙所) 2000. 04. 25, 請求項5 (ファミリーなし)	10
Y	JP 5-221113 A (三菱製紙株式会社) 1993. 08. 31, 請求項1 (ファミリーなし)	10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**